

7. Хабас Т.А., Мельников А.Г., Ильин А.П. Синтез керамических материалов на основе оксидов магния и алюминия в режиме горения // Огнеупоры и техническая керамика. –2003. – № 11. – С. 14–19

СИНТЕЗ ПОКРЫТИЙ TiAlSiN ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ И ИХ ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

А. КУРЕНБАЙ¹, И.М. ГОНЧАРЕНКО^{1,2}

¹ Томский политехнический университет

² Институт сильноточной электроники СО РАН

E-mail: maral_sweet@mail.ru

SYNTHESIS OF TiAlSiN COATINGS BY VACUUM ARC METHOD AND THEIR MAIN CHARACTERISTICS

A. KURENBAY¹, I.M. GONCHARENKO^{1,2}

¹ Tomsk Polytechnic University

² Institute of High Current Electronics

E-mail: maral_sweet@mail.ru

Annotation. Comparative study of morphology and main physico-mechanical characteristics of multi-component wear-resistant coatings of the composition Ti-Al-Si-N, obtained by vacuum arc sputtering a single composite cathode in the two systems of transportation of the plasma stream. Determined the hardness, thickness, morphology of the surfaces. A comparison of adhesive strength with the elastic-plastic parameters of the coatings.

Введение

В современной технике твердые защитные покрытия на основе нитридов, карбидов и боридов переходных металлов достаточно бурно и широко внедряются в различные сферы машиностроения. Данный класс материалов необходим для решения задач связанных с повышением значений физических, химических, механических и трибологических характеристик изделий при переходе к новым более жестким условиям работы. Еще совсем недавно в промышленности было известно только одно покрытие – нитрид титана (TiN), которое, в основном, предназначалось для упрочнения режущего инструмента. Обладая высокой твердостью ($H \sim 20 \text{ ГПа}$), данное покрытие, однако, из-за склонности к окислению на воздухе и старению, имеет ограничения по диапазону рабочих температур для деталей и инструмента. Верхняя граница его работоспособности не превышает 550°C . В современных условиях покрытия представляют интерес не только для защиты инструмента, но и для увеличения ресурса газовых турбин, клапанов двигателей, деталей авиастроения и т.д. Одним из направлений решения этой проблемы является разработка многокомпонентных покрытий на основе нитрида титана. Из литературных источников известно, что введение в качестве легирующих добавок алюминия, хрома, бора и кремния в состав такого покрытия позволяет значительно расширить диапазон его применения [1-3]. Например, сравнительно недавно освоено получение наноструктурных покрытий системы Ti-Al-Si-N [4-6]. Большая заинтересованность в применении покрытий данной системы вызвана, прежде всего, их термической стабильностью и стойкостью к окислению при температурах до $800-900^\circ\text{C}$. При этом материал покрытий

данного состава обладает высокими значениями твердости и сопротивлением абразивному износу.

Качество, производительность и стоимость получения тонкопленочных структур зависят от способов и оборудования по нанесению покрытий. По этому вопросу ведутся углубленные исследования как за рубежом, так в отечественных исследовательских учреждениях.

В этом направлении особый интерес представляют вакуумные ионно-плазменные покрытия на основе химических соединений металлов с реактивными газами. Одним из наиболее перспективных методов синтеза наряду с магнетронным распылением является вакуумно-дуговой [7]. Поток плазмы, получаемый в электродуговом источнике, является сильно ионизованным. Плазма содержит значительное количество двух- и трехкратно ионизованных частиц. Это существенное преимущество перед источниками, основанными на явлениях распыления (в том числе магнетронного) и испарения (электронным или лазерным лучом и т.д.) материала, где потоки вещества имеют малую степень ионизации [8]. Кроме того, этот метод считается наиболее производительным из всех существующих. Главный недостаток вакуумно-дугового метода состоит в наличии в плазменном потоке большого количества микрокапельной фазы из материала катода [9]. В большинстве случаев синтез многоэлементных вакуумно-дуговых покрытий реализуется путем одновременного осаждения на подложку потоков напыляемых частиц от двух или нескольких катодов. Однако актуальными становятся исследования, в которых покрытия получают на традиционных установках с одним катодом, содержащим все необходимые компоненты в нужном соотношении [10].

В данной работе покрытия наносили методом вакуумно-дугового распыления композиционного порошкового катода состава Ti-Al-Si, полученного по технологии высокотемпературного спекания спрессованной порошковой заготовки. Использовали два вида транспортировки плазменных потоков. Исследовали толщины пленок, их морфологию, твердость и адгезию. Была установлена взаимосвязь между этими характеристиками и особенностями процессов нанесения покрытий.

Материалы и методы эксперимента

Осаждение монослойных нитридных покрытий проводили с помощью модернизированного ионно-плазменного комплекса ННВ-6.6-И1, оснащенного генератором газоразрядной плазмы для ионизации рабочих газов [11]. Благодаря наличию данного плазмогенератора напыление покрытий проводилось в условиях ионного ассистирования газовой плазмой, обеспечивая, тем самым, снижение температуры подложек по сравнению с традиционным вакуумно-дуговым способом с 600 °С до 300 °С. На разных стадиях всего процесса в качестве рабочих газов применяли нейтральный аргон, реакционный азот и их смесь. В качестве катода испарителя использовали композиционный материал $Ti_{0.6}Al_{0.3}Si_{0.1}$, полученный по технологии вакуумного высокотемпературного спекания спрессованной порошковой массы [12]. При синтезе покрытий поочередно использовали две электродуговые распылительные системы, обеспечивая тем самым принципиально различные условия по транспортировке плазменных потоков от испарителя металлов по направлению к подложке. Один испаритель был стандартный – так называемый, прямоточный электродуговой источник плазмы, с прямой зоной видимости между катодом и напыляемыми деталями. Недостатком источника является наличие в потоке плазмы микрочастиц материала катода. Второй испаритель был оснащен криволинейным элект-

тромагнитным фильтром по аналогии устройства, конструкция которого описана в [9], так называемым плазмоводом, у которого отсутствует прямая видимость между катодом и поверхностями конденсации покрытия. Параметры технологических процессов, такие как ток и напряжение разряда, рабочее давление газа, величина отрицательного потенциала, подаваемого на образцы и температура подложек, во всех экспериментах по выявлению зависимости твердости и адгезии от толщины покрытия были идентичны, кроме длительности. Так как длительность напыления определяет толщину пленки, эмпирически были выбраны следующие интервалы времени: 30 минут, 60 минут, 90 минут, 120 минут.

В качестве подложек были выбраны образцы стандартных промышленных режущих пластин прямоугольной формы из твердого сплава BK8 (WC–92%; Co–8%; HV~17 ГПа, E=285 ГПа) размером 14×12×4 мм. Поверхность с одной стороны образцов готовили механической шлифовкой и полировкой на алмазных абразивных средствах с охлаждением до шероховатости Ra~0,02 мкм. В результате механической обработки с поверхности, на которую предполагалось наносить покрытие, на всех образцах был удален слой материала толщиной ~100 мкм. Перед загрузкой в вакуумную камеру поверхности образцов подвергали ультразвуковой промывке в этиловом спирте и сушке в потоке теплого воздуха.

Анализ структуры микрорельефа экспериментальных поверхностей проводили с помощью оптического металлографического и растрового электронного микроскопов, а также высокоточной измерительной установки для получения 3D-микрофотографий высокого разрешения «Micro Measure 3D station». Толщины пленок определяли с помощью методики калотест на приборе «CSEM Calotest» по геометрическим параметрам луки абразивного износа, оставленной в покрытии вращающимся шаром с известным диаметром. Измерения твердости и модуля упругости проводили с помощью прецизионных приборов PMT-3 и NHT-S-AX-000X фирмы «CSEM Instruments», соответственно. Адгезионную прочность покрытий оценивали на установке Micro-Scratch-Tester («CSEM Instruments», Швейцария) путем царапания поверхности алмазным конусом Роквелла при непрерывно нарастающей нагрузке. Сопоставляли значения минимальных нагрузок (F_n) при которых происходило начало процессов разрушения покрытий.

Результаты исследований и их обсуждение

Сравнительное изучение морфологии поверхности позволило отметить следующее. Покрытия TiAlSiN, полученные в результате применения стандартного прямооточного электродугового испарителя, имеют поры и в разной степени запылены продуктами эрозии катода – капельной фракцией (рис. 1.). Измеренные на профилометре данные по шероховатости показали, что она увеличивается в ~10 раз по сравнению с исходной поверхностью. В данном случае были зафиксированы значения параметр Ra~0,23-0,26 мкм. Напротив, применение криволинейного плазмовода обеспечило формирование гладкой однородной поверхности, точно повторяющей микрорельеф подложки до напыления (Ra~0,02 мкм), с минимальным количеством капельной фракции.

По толщине полученной пленки и известному времени напыления этой пленки оценивалась скорость V ее нанесения. В этой связи было выполнено измерение толщины покрытий с помощью методики калотест в сопоставлении с условиями транспортировки плазменных потоков к подложке. Напыление проводили при токах разрядов дугового испарителя $I_d = 50$ А и газового источника $I_{II} = 10$ А, давлении

рабочего газа $P = 0,4$ Па. Величину отрицательного смещения изменяли дискретно с интервалом 100 Вольт в диапазоне 0–300 В. В экспериментах применяли два режима подачи смещения: стационарный и импульсно-частотный. Частота импульсного смещения во всех случаях составляла 40 кГц, коэффициента заполнения импульса $\gamma = 50\%$. Оказалось, что скорость роста пленки изменялась в пределах от $\approx 0,8$ до $\approx 5,0$ мкм/час. Определяющее значение на этот параметр оказывает способ транспортировки плазменного потока. Для метода осаждения с применением криволинейного плазмоведа конденсирующийся слой формируется в 4-5 раз быстрее. Такой эффект можно объяснить существенной фокусировкой заряженных частиц в данном устройстве. Поток плазмы является сильно ионизованным и имеет высокую плотность по сечению, обеспечивая высокую реакционность при формировании соединений в процессе синтеза функциональных покрытий. Увеличение амплитуды потенциала смещения, подаваемого на образцы, в диапазоне 0-300 В, равно как и переход со стационарного режима в частотно-импульсный, оказывают слабое влияние на изменения значений скорости роста покрытия.

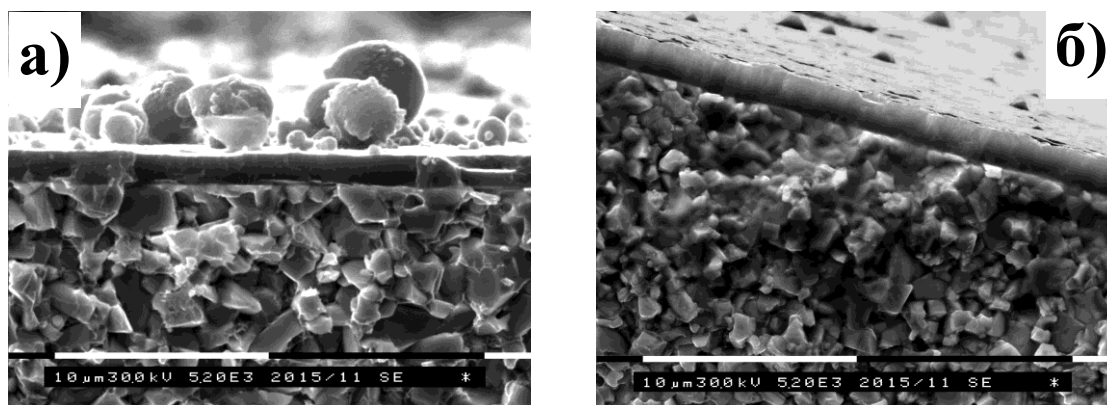


Рисунок 1. Типичный вид поверхностей с покрытиями TiAlSiN, сформированными в результате осаждения вакуумно-дуговым методом при распылении спеченных катодов $Ti_{0.6}Al_{0.3}Si_{0.1}$: а) без криволинейного плазмоведа; б) с криволинейным плазмоводом. Сканирующая электронная микроскопия

Характерной особенностью измерения твердости тонких износостойких покрытий является сильная зависимость результата от глубины внедрения индентора. Поэтому в данной работе оценку твердости покрытий разной толщины осуществляли по двум методикам.

Микротвердость определяли с помощью пирамиды Виккерса по методу восстановленного отпечатка. При индентировании в диапазоне испытательных нагрузок от 200 до 5000 мН на приборе ПМТ-3 было выявлено, что увеличение толщины покрытия способствует росту значений твердости (табл. № 1).

Использование устройства для фильтрации макрочастиц практически не оказывает существенного влияния на значительные изменения данного параметра покрытий. Максимальная твердость $HV \sim 50$ ГПа соответствует покрытию TiAlSiN толщиной ~ 8 мкм на поверхности твердого сплава ВК8.

Таблица 1 - Данные микротвердости поверхности сплава ВК8 с покрытием TiAlSiN

Толщина покрытия, h , мкм	Микротвердость HV, ГПа				
	Нагрузки индентирования, Р, мН				
	200	500	1000	2000	5000
0	20,13	17,42	17,85	16,30	15,97
2,75	23,76	23,36	20,56	18,20	16,10
4,5	30,79	30,70	23,96	22,34	19,52
6,45	41,20	33,72	26,94	24,92	21,04
8,0	50,86	44,70	32,13	25,78	22,31

Для определения твердости покрытий при меньших нагрузках был применен динамический метод Оливера-Фара. При этом одновременно со снятием диаграмм внедрения индентора производилось определение и твердости, и модуля Юнга. В данных экспериментах глубина индентирования при нагрузке 50 мН не превышала $h=0,25$ мкм. Твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (We) изучаемых покрытий приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Характеристики покрытий TiAlSiN при динамическом индентировании

ПАРАМЕТРЫ	Толщина покрытия, h , мкм			
	2,75	4,5	6,45	8,0
H , ГПа	31,2	30,1	32,3	32,7
E , ГПа	590	338	432	644
We , %	50,8	48,1	49,2	52,6
H/E , отн. ед.	0,053	0,089	0,075	0,051
H^3/E^2 , ГПа	0,087	0,24	0,18	0,084

Измерения поверхностей при малых нагрузках показали, что особенностью покрытий полученных с помощью катода предлагаемого состава является их высокая твердость. Абсолютные значения нанотвердости практически не зависят от толщины покрытия. Значения модуля Юнга, наоборот, имеют характерный минимум, соответствующий толщине пленки $h \sim 4-5$ мкм. Величина упругого восстановления также меньше при данной толщине пленки.

Функциональные свойства покрытий TiAlSiN в зависимости от их толщины сопоставляли между собой по результатам величин критических нагрузок, измеренных в результате скратч-теста (табл. № 3).

Таблица 3 - Значения критической нагрузки F_n , полученные в процессе адгезионного тестирования поверхности сплава ВК8 с покрытиями TiAlSiN.

Толщина покрытия, h , мкм	2,75	4,5	6,45	8,0
Критическая нагрузка начала разрушения, F_n , Н	5,4	8,2	6,1	4,05

Зависимость адгезионной стойкости для рассматриваемой системы «покрытие-подложка» не имеет монотонно возрастающий вид с увеличением толщины. Этот факт противоречит данным, полученным при измерении микротвердости, но вполне согласуется с результатами измерений нанотвердости и модуля Юнга. Максимальная стойкость, судя по значениям критической нагрузки F_n начала разрушения, зафиксирована для покрытия толщиной около 4-5 мкм и с дальнейшим увели-

чением слоя снижается. Вероятно, данное явление связано с изменениями дефектной структуры в материале пленки, вызванными формированием остаточных напряжений при росте как в процессе ионной бомбардировки, так в процессе остывания образцов после осаждения покрытия.

Выводы:

Получены покрытия системы Ti-Al-Si-N вакуумно-дуговым методом с одного композиционного катода. Покрытия указанного состава при определенных режимах конденсации, могут иметь плотную однородную структуру с низким уровнем шероховатости поверхности. Показано, что абсолютная твердость покрытий, полученных с помощью катода предлагаемого состава, заметно выше, чем у обычного TiN ($H \sim 20$ ГПа) и имеет значение $H \sim 30-32$ ГПа. По результатам эксперимента было подтверждено, что механические свойства поверхности твердого сплава ВК8 с покрытием (в данном случае твердость и модуль Юнга) существенно зависят от толщины пленки. Адгезионные характеристики покрытия также зависят от режимов техпроцесса, однако с увеличением толщины пленки ухудшаются.

Список литературы

1. Veprek S., Argon A.S. Towards the understanding of mechanical properties of super- and ultrahard nanocomposites // J. Vac. Sci. Technol. 2002. V. 20. №2. P. 650–664.
2. Shtansky D.V., Sheveiko A.N., Petrzhik M.I., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Levashov E.A., Leyland A., Yerokhin A.L., Matthews A.. Hard tribological Ti-B-N, Ti-Cr-B-N, Ti-Si-B-N and Ti-Al-Si-B-N coatings // Surf. And Coat. Technol. – 2005. – Vol. 200. – P. 208-212.
3. Левашов Е.А., Штанский Д.В. Многофункциональные наноструктурные пленки // Успехи химии. – 2007. – Т. 76. № 5. – С. 501-509.
4. Holubar P., Jilek M., Sima M. Nanocomposite nc-TiAlSiN and nc-TiN-BN coatings: their applications on substrates made of cemented carbide and results of cutting tests // Surf. Coat. Techn. – 1999. V. 120–121. – P. 184–188.
5. Mannling H.-D., Patil D.S., Moto K. et al. Thermal stability of superhard nanocomposite coating consisting of immiscible nitrides // Surf. Coat. Techn. 2001. V. 146–147. P. 263–267.
6. Martin P.J., Bendavid A., Cairney J.M., Hoffman M. Nanocomposite Ti-Si-N, Zr-Si-N, Ti-Al-Si-N, Ti-Al-V-Si-N thin film coatings deposited by vacuum arc deposition. // Surf. Coat. Technol. 2005. V.200. P. 2228–2235.
7. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 236 с.
8. Григорьев С.Н., Волосова М.А. Нанесение покрытий и поверхностная модификация инструмента / – М.: «СТАНКИН», Янус-К, 2007. – 324 с.
9. Получение электродуговой плазмы в криволинейном плазмоведе и нанесение покрытия на подложку. / Додонов А.И., Башков В.М. / Патент РФ на изобретение № 2173911 от 20.09.2001. / Заявлено: 04.04.1997
10. Федотов, А.Ф. Амосов А.П., Ермошкин А.А., Лавро В.Н., Латухин Е.И., Сметанин К.С., Алтухов С.И. Получение вакуумно-дуговых Ti-Al-N-покрытий с использованием многокомпонентных СВС-прессованных катодов // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. – 2012. – № 1. – С. 58-65.

11. Винтизенко Л.Г., Григорьев С.В., Коваль Н.Н. и др. Дуговые разряды низкого давления с полым катодом и их применение в генераторах плазмы и источниках заряженных частиц // Изв. Вузов. Физика. – 2001. Том 44. – №9. – С.28-35.
12. Прибытков Г.А., Гурских А.В., Шулаев В.М., Андреев А.А., Коржова В.В. Исследование покрытий, осажденных при вакуумно-дуговом испарении спеченных порошковых катодов титан-кремний // ФХОМ, 2009, № 6 ,с.34-40.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ НА ПОРИСТОСТЬ ХРОМОНИКЕЛЕВОЙ СТАЛИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

С.А. СТЕПАНЮК¹, ЛУНЛУН У^{1,2}, Е.А. ДАРЕНСКАЯ¹

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Шеньянский политехнический университет, Китай

E-mail: ssstan17@gmail.com

INFLUENCE OF MECHANICAL ACTIVATION ON POROUS CHROMIUM- NICKEL STEEL PRODUCED BY POWDER METALLURGY

S.A. STEPANYUK¹, LUNLUN U^{1,2}, E.A. DARENSKAIA¹

¹National research Tomsk Polytechnic University

²Shenyang Ligong University, China

E-mail: ssstan17@gmail.com

***Annotation.** In this paper the influence of mechanical activation on porous chromium-nickel steel produced by powder metallurgy. For the experiments, we use the same materials with different mechanical activation time. The effects of mechanical activation time on the porosity of the materials was studied. For images using a microscope LaboMet-I with visualization system.*

Введение. Механоактивация представляет собой образование химически активных веществ с помощью механического измельчения в шаровых мельницах. Измельчение в ударном, ударно-истирательном или истирательном режимах приводит к накоплению дефектов внутри структуры материала, которые приводят к увеличению кривизны поверхности, фазовых превращений, а в некоторых случаях, к аморфизации кристаллов [1, 2]. Данный метод является наиболее простым для получения нанокристаллического состояния в твердых телах.

Материалы и методики. В качестве материалов исследования использованы два стальных образца, полученных методом порошковой металлургии. Порошковые композиции, использованные для получения стальных образцов, имеют одинаковый химический состав, таблица 1, но разное время механической активации. Порошки подвергались механической активации в планетарной мельнице в течение 1 и 10 минут. Исходя из химического состава, можно обозначить марку образца как 03X17H12B2.

Таблица 1 – Химический состав стали 03X17H12B2, %

Cr	C	Ni	W	Fe
17	0,03	12	2	69,97